

05.4

Исследование влияния активного кислорода на сверхпроводящие свойства иттриевой керамики дифракционным методом

© М.У. Каланов, М.С. Пайзуллаханов, Р.Х. Маминов,
В.М. Рустамова, С.Н. Абдурахманова, И.И. Ахмедов

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,
702132 Ташкент

Поступило в Редакцию 18 апреля 1996 г.

В работе описываются возможность определения количества кислорода в межгранульных средах дифрактометрическим способом, а также характер зависимости сверхпроводящих свойств $YBaCuO$ керамики от содержания межгранульного кислорода.

Известно, что сверхпроводящие свойства $YBaCuO$ керамики определяющим образом зависят от содержания кислорода [1]. Большинство существующих методов позволяют определять усредненное по всему объему значение концентрации атомов кислорода в ВТСП материалах [2]. Однако знание этой величины оказывается недостаточным для объяснения ряда наблюдаемых тонких эффектов в этих материалах. Например, эффекта потери сверхпроводящих свойств в орторомбической фазе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $\delta = 0, 1$ [3]. Этот факт свидетельствует о том, что сверхпроводящие свойства данной фазы однозначно не определяются однородным распределением кислорода. Действительно, методом термостимулированной десорбции было показано, что некоторая часть атомов кислорода в $YBaCuO$ керамике находится в слабосвязанном активном состоянии, т. е. в граничных слоях между структурными единицами (гранулами, двойниками и др.), и легко удаляется при различных внешних воздействиях [4,5]. В этом контексте отмечено также, что в продуктах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза количество слабосвязанного кислорода значительно больше по сравнению с керамикой прямого печного синтеза [4]. В связи со сказанным возникает необходимость достоверного определения

активной доли кислорода и ее влияние на сверхпроводящие свойства гранулированной YBaCuO системы в целом.

Эксперимент проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 ($\text{CuK}\alpha$), оснащенный дополнительными коллимационными системами для улучшения отношения эффект/фон в малых углах рассеяния [6]. Преимущество данного метода заключается в том, что в одном эксперименте можно получить информацию о фазовом состоянии образца, о структурных параметрах и о отдельном содержании кислорода в объеме гранул и межгранульных средах. Объектом исследования была текстурированная сверхпроводящая иттриевая керамика в виде таблеток диаметром 12 мм, толщиной 0.6 мм. Степень текстурированности составляла $F_t = 0.64$ [5]. В исходном состоянии до термообработки образец имел состав несколько ниже стехиометрического $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ с параметрами решетки $a = 3.823 \text{ \AA}$, $b = 3.882 \text{ \AA}$, $c = 11.677 \text{ \AA}$. Температура сверхпроводящего перехода определялась методом Ван-дер-Пау и соответствовала $T_c = 85 \text{ К}$ при ширине 2 К. С целью варьирования концентрации атомов активного межгранульного кислорода использовался изотермический отжиг образцов в вакууме (10^{-4} Па) при температуре 473 К, в котором содержание кислорода внутри гранул оставалось неизменным. Время выдержки достигало 5 ч. Концентрация решеточных атомов кислорода в объеме гранул контролировалась по параметру решетки C в соответствии с эмпирической зависимостью

$$(7 - \delta) = 62.694 - 4.785C \quad (1)$$

и по измерению расстояния между структурными пиками (200) и (020) [6].

Определение содержания кислорода в межгранульных пространствах является задачей нетривиальной. Детальный анализ температурных зависимостей интенсивности наблюдаемых дифракционных отражений YBaCuO керамики показал, что некоторые структурные рефлексы разной четности очень чувствительны к содержанию кислорода в межгранульных средах. В случае рентгеновской дифракции оказалось целесообразным использовать дублет дифракционных отражений (012) и (102). Поскольку указанные структурные пики находятся в области малых углов рассеяния ($2\theta \sim 27-28^\circ$), амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомами кислорода в этом случае максимальна, а негативное влияние

углового и теплового факторов на интенсивность этих рефлексов минимально. Для гомогенной орторомбической фазы при $0 \leq \delta \leq 0.5$ отношение структурных факторов исследуемых пиков с точностью до постоянных коэффициентов имеет вид

$$\frac{F(012)}{F(102)} = \frac{(f_{\text{Ba}} + f_{\text{Cu}} - f_{\text{Y}}) - f_0(1 - \delta)}{(f_{\text{Ba}} + f_{\text{Cu}} - f_{\text{Y}}) - f_0\delta}, \quad (2)$$

где f_{Ba} , f_{Cu} , f_{Y} и f_0 — амплитуды рассеяния атомов бария, меди, иттрия и кислорода соответственно. Конечная эмпирическая зависимость содержания кислорода в межгранульных слоях $(7 - \delta)_{\text{г}}$ от отношения интенсивностей пиков I_{012}/I_{102} является корневой и может быть представлена следующим образом:

$$(7 - \delta)_{\text{г}} = \frac{126.963(I_{012}/I_{102})^{1/2} + 227.053}{27.131(I_{012}/I_{102})^{1/2} + 27.333}. \quad (3)$$

При изменении содержания кислорода между гранулами от 7 до 6.5 $(I_{012}/I_{102})^{1/2}$ меняется в интервале $0.5674 \leq (I_{012}/I_{102})^{1/2} \leq 1.0$. Из выражения (3) следует, что погрешность определения содержания кислорода в основном зависит от статистической ошибки в измерении интенсивностей пиков, которую можно уменьшить путем подбора экспозиции для снятия дифрактограмм.

На рис. 1 представлена графическая зависимость $(7 - \delta)_{\text{г}}$ от $(I_{012}/I_{102})^{1/2}$, которая практически не отличается от линейной. Экспериментальные точки хорошо укладываются на рассчитанную по формуле (3) сплошную линию. Погрешность измерений в этом случае составляла ± 0.005 а. е. Зависимости содержания кислорода в объеме гранулы (кривая 2) и в межгранульных средах (кривая 1) от времени выдержки "мягкой" вакуумной термообработки при температуре $T = 473$ К приведены на рис. 2. Видно, что для нестехиометрического состава $((7 - \delta) < 7)$ исходной YBaCuO керамики концентрация структурированного кислорода в слабоупорядоченных межгранульных средах оказалась значительно ниже по сравнению с содержанием решеточного кислорода в объеме гранулы (точки при $t = 0$ на рис. 2). Критическая температура сверхпроводящего перехода $T_c = 85$ К соответствовала содержанию кислорода в межгранульных средах $(7 - \delta)_{\text{г}} = 6.70$ а. е. С увеличением времени выдержки до $t = 1.5$ ч концентрация атомов

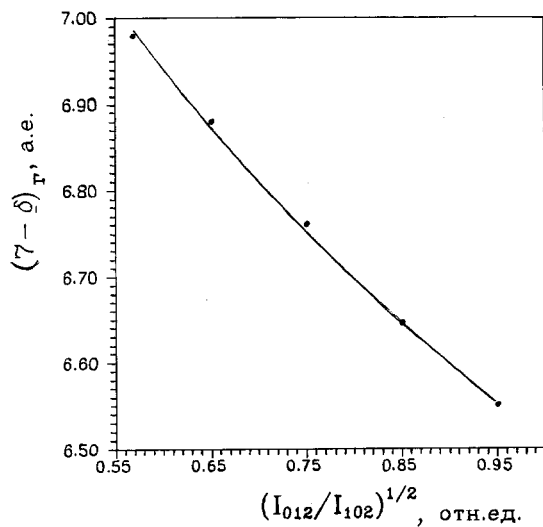


Рис. 1. Зависимость содержания межгранульного кислорода $(7-\delta)_{\Gamma}$ от отношения интенсивностей рефлексов (012) и (102): точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (3).

структурированного кислорода в межгранульных средах снижается по линейному закону до значения $(7-\delta)_{\Gamma} = 6.61$ а. е. для данного образца. Наблюдаемый процесс удаления слабосвязанных атомов кислорода из межгранульных структур сопровождался одновременным увеличением уровня фона под дифракционными пиками на 9.2% по сравнению с исходным. В диапазоне $t = (1.5-5)$ ч зависимость $(7-\delta)_{\Gamma}(t)$ выходит на плато, т. е. канал структурных перестроек с участием атомов межгранульного кислорода выходит в насыщение.

Получено, что при снижении содержания межгранульного кислорода до $(7-\delta)_{\Gamma} = 6.61$ а. е. критическая температура сверхпроводящего перехода падала до $T_c \sim 78$ К. Важно отметить, что при этом содержание кислорода в объеме гранулы $(7-\delta)$ оставалось постоянным в течение всего времени выдержки ($t = 0-5$ ч) термообработки (рис. 2, кривая 2). Полученная синхронная корреляция параметров $(7-\delta)$ для гранул и $(7-\delta)_{\Gamma}$ для межгранульного пространства между

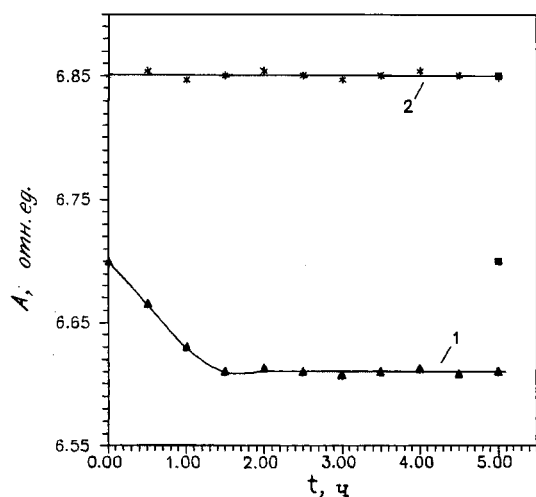


Рис. 2. Временная зависимость содержания кислорода при вакуумно-изотермическом отжиге: кривая 1 — содержание кислорода в межгранульных средах; кривая 2 — содержание кислорода в объеме гранул; ■ — содержание кислорода в вакуумно-термообработанных образцах после их регенерационного отжига в воздушной среде.

собой, а также с характером увеличения уровня фона в области исследуемых структурных рефлексов в (012) и (102) свидетельствует о том, что некоторая часть активного структурированного кислорода встраивается в аморфную фазу межгранульных сред. Такая структурная перестройка межгранульных сред с изменением соотношения кристаллической и аморфной фаз в пользу последней приводит к резкому ухудшению сверхпроводящих свойств YBaCuO керамики. В данном случае критическая температура сверхпроводящего перехода T_c падает от 85 до 78 К. Этот процесс в рамках наших экспериментальных условий оказался обратимым.

Последующая термообработка образцов в воздушной среде при температуре 723 К продолжительностью 5 ч приводила к полной регенерации содержания кислорода в межгранульных средах до исходного значения $((7 - \delta)_r = 6.70$ а. е.) и, как следствие, к восстановлению критической температуры сверхпроводящего перехода

$T_c = 85$ К. Особо следует подчеркнуть, что полный вышеописанный экспериментальный цикл (вакуумная термообработка при 473 К и регенерационный отжиг в атмосфере при 723 К) хорошо воспроизводится как в отношении изменения содержания кислорода в межгранульных средах, так и в отношении полного сохранения содержания объемного кислорода. Повышение температуры при вакуумно-термической обработке до 573 К приводило к изменению содержания кислорода в объеме гранул и в результате к нарушению вышеописанного процесса.

Представленные результаты позволят сделать вывод о том, что сверхпроводящие свойства иттриевой керамики в значительной мере зависят от поведения "активного" кислорода в межгранульных средах, а также, по-видимому, еще и на границах двойникования, блоков и других субмикронных структурных единиц. Очевидно, что при внешних воздействиях в межгранульных средах происходят сложные процессы структурных перестроек с участием слабосвязанного кислорода, влияющие на сверхпроводящие свойства YBaCuO керамики. Идентификация механизмов этих процессов требует дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Байков Ю.М., Шалкова Е.А., Ушакова Т.А. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 3. С. 449–482.
- [2] Аманназаров А., Шарнопольский А.И. Методы и приборы для определения кислорода. М.: Химия, 1988.
- [3] Мерджанов А.Г., Баринков Ю.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 11. С. 1–3.
- [4] Мерджанов А.Г., Макаров А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 11. С. 4–7.
- [5] Пайзуллаханов М.С., Каланов М.У. и др. // СФХТ. 1992. Т. 5. № 11. С. 2048–2055.
- [6] Каланов М.У., Расулов Р.Б. и др. Высокотемпературное фазово-структурное исследование Y–Ba–Cu–O системы. Препринт ИЯФ АН РУз № 9–441. 1989. 20 с.